

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-248639
(43)Date of publication of application : 27.09.1996

(51)Int.Cl. G03F 7/11
G03F 7/00

(21)Application number : 07-052522 (71)Applicant : KONICA CORP
(22)Date of filing : 13.03.1995 (72)Inventor : KUROKI TAKAAKI
MAEHASHI TATSUICHI
MATSUMOTO SHINJI
KAWAKAMI SOTA

(54) IMAGE FORMING MATERIAL

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide an image forming material by which the handling of a high sensitivity image forming material in a light room can be enabled by setting the reflection absorbance of the overcoat layer in the photosensitive layer to a specific value or more.

CONSTITUTION: In order to enable the handling of a high sensitivity image forming material that has been spectrally sensitized, in a light room, it is so designed that the maximum of absorption in a photopolymerization initiator is set in the range of infrared of 700nm or more, and that the reflective absorbance of the overcoat layer in the wavelength region in which the reflective absorbance in the range of 400 to 700nm of a photosensitive layer becomes 0.15 or more is to be at least 1.5. Further, it is preferable to set the transmissivity in the wavelength that shows the maximum absorbance in the infrared range of the photopolymerization initiator to be 50% or more, and is further preferable to set the transmissivity to be 70% or more. As the resin to be used for overcoating, polyvinyl alcohol resin, cellulose resin; polyester resin such as polyethylene terephthalate, polybutylene terephthalate; acrylic resin; polyolefine resin or the like can be named.

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-248639

(43)公開日 平成8年(1996)9月27日

| | | | | |
|--------------------------|-------|--------|-------------|--------|
| (51)Int.Cl. ⁶ | 識別記号 | 序内整理番号 | F I | 技術表示箇所 |
| G 03 F 7/11 | 5 0 1 | | G 03 F 7/11 | 5 0 1 |
| 7/00 | 5 0 3 | | 7/00 | 5 0 3 |

審査請求 未請求 請求項の数6 O L (全15頁)

| | | |
|----------|-----------------|---|
| (21)出願番号 | 特願平7-52522 | (71)出願人 000001270 コニカ株式会社 東京都新宿区西新宿1丁目26番2号 |
| (22)出願日 | 平成7年(1995)3月13日 | (72)発明者 黒木 孝彰 東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会社内 |
| | | (72)発明者 前橋 達一 東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会社内 |
| | | (72)発明者 松本 晋治 東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会社内 |
| | | 最終頁に続く |

(54)【発明の名称】 画像形成材料

(57)【要約】

【目的】 明室(蛍光燈下:400~700nm)での取り扱いが可能な乾式現像用画像形成材料を提供する。

【構成】 基材上に感光性層、オーバーコート層を順次積層してなる画像形成材料において、該感光性層の400~700nmの範囲における反射吸光度が0.15以上となる波長域でのオーバーコート層の反射吸光度が、少なくとも1.5以上であることを特徴とする画像形成材料。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 基材上に感光性層、オーバーコート層を順次積層してなる画像形成材料において、該感光性層の400~700nmの範囲における反射吸光度が0.15以上となる波長域でのオーバーコート層の反射吸光度が、少なくとも1.5以上であることを特徴とする画像形成材料。

【請求項2】 基材上に感光性層、オーバーコート層を順次積層してなる画像形成材料において、該感光性層が少なくとも重合性化合物と光重合開始剤とを含有することを特徴とする請求項1記載の画像形成材料。

【請求項3】 感光性層の700nm以上での最大吸収値を示す波長における反射吸光度($PSL(\lambda)abs.$)とオーバーコート層の該波長における反射吸光度($OC(\lambda)abs.$)の関係が、

$$PSL(\lambda)abs./OC(\lambda)abs. > 2$$

であることを特徴とする請求項1又は2記載の画像形成材料。

【請求項4】 オーバーコート層が剥離可能なベースフィルムであることを特徴とする請求項1乃至3のいずれか1項記載の画像形成材料。

【請求項5】 オーバーコート層が剥離又は除去可能な樹脂層であることを特徴とする請求項1乃至3のいずれか1項記載の画像形成材料。

【請求項6】 オーバーコート層が少なくとも水溶性樹脂と水溶性色素とを含有することを特徴とする請求項5記載の画像形成材料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、高感度な赤外感光性の印刷版用画像形成材料に関するものである。更に詳しくは、明室での取り扱いを可能としたレーザー露光可能な印刷版用画像形成材料に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 従来、フォトポリマーに関する公知技術は非常に多数開示されている。このようなフォトポリマーの多くは紫外感光性であり、且つ低感度な物が殆どであった。

【0003】 しかし近年では、高感度且つレーザー書き込み可能なフォトポリマーとして、増感色素と組合せた技術が提案されている。例えば、特開平04-219756号、特開昭63-178105号等を挙げることができる。しかしながら、これらの多くは、アルゴンイオンレーザー又はヘリウムネオンレーザー対応であり、本質的に明室取り扱い困難であった。

【0004】 これに対し、明室取り扱いを可能にする技術としては、露光波長を可視光以外、例えば赤外とすることで対応可能と考えられる。このような技術としては、特開平03-111402号、特開昭64-72150号などが挙げられる。

【0005】 しかしながら、開始剤の吸収極大自体を赤

外領域に持たせることは容易だが、吸収の裾部分までも可視部にからなくすることは容易ではなく、このため光センサーである色素の裾の吸収でカブリを生じるという問題があった。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は上記の事情に鑑み為されたものである。即ち本発明は、レーザー書き込みにも対応可能な高感度な画像形成材料の明室(蛍光燈下: 400~700nm)での取り扱いを可能とした画像形成材料の提供を目的とする。すなわち、未露光部の除去性が良好で、カブリが低く印刷評価の良好な画像形成材料の提供にある。

【0007】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、前記課題を解決するために鋭意検討の結果、下記の構成により上記目的が達成されることを見出した。

【0008】 1) 基材上に感光性層、オーバーコート層を順次積層してなる画像形成材料において、該感光性層の400~700nmの範囲における反射吸光度が0.15以上となる波長域でのオーバーコート層の反射吸光度が、少なくとも1.5以上であることを特徴とする画像形成材料。

【0009】 2) 基材上に感光性層、オーバーコート層を順次積層してなる画像形成材料において、該感光性層が少なくとも重合性化合物と光重合開始剤とを含有することを特徴とする前記1記載の画像形成材料。

【0010】 3) 感光性層の700nm以上での最大吸収値を示す波長における吸光度($PSL(\lambda)abs.$)とオーバーコート層の該波長における吸光度($OC(\lambda)abs.$)の関係が、 $PSL(\lambda)abs./OC(\lambda)abs. > 2$ であることを特徴とする前記1又は2記載の画像形成材料。

【0011】 4) オーバーコート層が剥離可能なベースフィルムであることを特徴とする前記1乃至3のいずれか1項記載の画像形成材料。

【0012】 5) オーバーコート層が剥離又は除去可能な樹脂層であることを特徴とする前記1乃至3のいずれか1項記載の画像形成材料。

【0013】 6) オーバーコート層が少なくとも水溶性樹脂と水溶性色素とを含有することを特徴とする前記5記載の画像形成材料。

【0014】 本発明について、以下詳細に説明する。本発明における反射吸光度は、日立製作所(株)社製U-3000/U3300型自記分光光度計用150 μ 積分球付属装置付き日立製作所(株)社製U3300型自記分光光度計を使用し、ベースライン補正後に、感光層の反射吸光度を測定した。ついで、感光層でのベースライン補正を行い、オーバーコート層の反射吸光度を求めた。

【0015】 次に本発明の画像形成材料につき説明する。

【0016】 〈画像形成材料〉

・オーバーコート層

オーバーコートは、感光性層表面に塗工法で設けた樹脂層、転写箔のように樹脂層を転写したもの、あるいは樹脂フィルムをラミネートしたもの又はこれらを組合せた複合フィルムでも用途に応じて適時用いることができるが、特に好ましくは樹脂フィルム及び／又は水溶性樹脂と水溶性色素とを含有してなる樹脂層である。

【0017】オーバーコートは、酸素透過性が低く、かつ露光光源の波長を吸収及び／又は散乱し難いものが用いられ、特に波長凡そ700～2000nmにおける透過率が40%以上、好ましくは60%以上であり、表面平滑性が高いものが好ましい。

【0018】オーバーコートに用いられる樹脂としては、ポリビニルアルコール系樹脂、セルロース系；ポリエレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート等のポリエステル系樹脂；メチルメタクリレート等のアクリル系樹脂；ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィン系樹脂などが挙げられ、更には樹脂フィルム、自己支持性のある離型層形成樹脂も好適に用いることができる。

【0019】分光増感した高感度な画像形成材料の明室での取り扱いを可能とするには、光重合開始剤において吸収極大を赤外(700nm以上)にもたせ、感光層の400～700nmの範囲における反射吸光度が0.15以上となる波長域でのオーバーコート層の反射吸光度が、少なくとも1.5以上に設計する必要がある。更に光重合開始剤の赤外での最大吸収値を示す波長において透過率が50%以上、より好ましくは透過率が70%以上となるように設けることが望まれる。

【0020】この様なオーバーコート層に用いられる着色剤としては、公知の着色剤が好適に用いられ、着色剤としては、フタロシアニン系顔料、アゾ系顔料、アントラキノン系顔料、キナクリドン系顔料等や、クリスタルバイオレット、メチレンブルー、アゾ系染料、アントラキノン系染料、シアニン系染料等が挙げられる。これらの公知の顔料及び／又は染料を上記吸光度を満足するように1種又は2種以上を組み合わせて含有せしめる。

【0021】着色剤の添加量としては感光性層形成組成物中0.1～80重量%が好ましく、より好ましくは1～50重量%である。このとき、オーバーコート層は活性光線の透過性が高いことが好ましいので、この点での性能劣化を抑えるため、できるだけ活性光線に対し透明性の高い着色剤、例えは色素等の使用が好ましい。

【0022】オーバーコート層を樹脂フィルムで形成するに際しては、上記のような活性光線に対し透明性の高い着色剤を樹脂フィルム中に添加しても良く、またはオーバーコート層上に別層とし設けても良いが、好ましくは、オーバーコート層上に別層とし設ける方法である。

【0023】更に、樹脂フィルムの剥離性を改善する目的で剥離層を設ける、離型フィルム使用及び／又は従来公知のフィルム表面処理を施すことは好ましい手段であ

る。オーバーコート層を樹脂層で形成するに際しては、現像での溶解性の観点から、水溶性物質を含有することが好ましく、より好ましくは水溶性樹脂と水溶性色素とを含有することである。この際の水溶性樹脂としては、ポリビニルアルコール又はセルロースの使用が特に好ましい。

【0024】また一般に広く使用されている油溶性色素を樹脂層として使用する方法として、当業界で公知の技術であるオイルプロテクト分散技術を用いることも好ましい態様である。更に言えば、これらの技術を組合せて使用することも可能である。

【0025】オーバーコート層の厚みは通常0.5～200μmが好ましく、1～125μmがより好ましい。

【0026】・基材

基材としては、寸度的に安定な板状物が好適に使用できる。かかる基材としては、紙、合成紙（例えはポリプロピレンを主成分とする合成紙）、樹脂のフィルム又はシート、更には前記樹脂を2層以上積層してなるプラスチックフィルム又はシート、あるいは各種高分子材料、金属（アルミニウム、亜鉛、銅）、セラミックもしくは木材パルプやセルロースパルプ、サルファイトパルプなどで抄造された紙等に、前記樹脂層を積層したフィルム又はシートなどを挙げることができる。更に前記フィルム又はシートの片面あるいは両面に多孔質構造の顔料塗工層を設けたものも好適に用いることができる。

【0027】このような樹脂のフィルム又はシートを構成する樹脂としては、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル等のアクリル樹脂；ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリカーボネート、ポリアリレート等のポリエステル系樹脂；ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリ弗化ビニリデン、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン等のポリオレフィン系樹脂；ナイロン、芳香族ポリアミド等のポリアミド系樹脂；ポリエーテルエーテルケトン、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリイミド、ポリエーテルイミド、ポリバラバン酸、フェノキシ樹脂、エポキシ樹脂、ウレタン樹脂、メラミン樹脂、アルキッド樹脂、フェノール樹脂、弗素樹脂、シリコーン樹脂、セルロース系などが挙げられる。

【0028】これらの基材の中で、ポリエチレンテレフタレート、ポリプロピレン、ポリエチレン、がラミネートされた紙、又はアルミニウム板が好ましい。

【0029】基材は必要に応じ表面処理される。例えはアルミニウム板は、砂目立て処理、珪酸ソーダ、フッ化ジルコニアム酸カリウム、燐酸塩等の水溶液へ浸漬処理、或いは陽極酸化処理などの1又は2以上の組合せによる表面処理がなされていることが好ましい。

【0030】プラスチックの表面を有する基材の場合には、化学的処理、放電処理、火炎処理、紫外線処理、高周波グロー放電処理、活性プラズマ処理等の1又は2以上

の組合せによる表面処理がなされていることが好ましい。又、接着性改良の目的で下引き層を設けてもよい。

【0031】明室での取り扱いを可能とするには、光重合開始剤において吸収極大を赤外(700nm以上)にもたせ、その吸収の可視側の裾の部分にあたる領域の波長に吸収をもつ着色剤を基材に添加または基材上に別層として設ける。このとき、基材は活性光線を透過性する必要がないので、透明性においても特に留意する必要がなく、むしろ、遮光するという観点から不透明である方が望ましい。着色剤としては、少なくともその吸収の可視側の裾の部分にあたる領域の波長に吸収をもつものであれば、染料であっても顔料であっても良いが、不透明性及びコスト的に顔料系、特にカーボンブラック等が望ましい。

【0032】帶電の防止対策としては、イオン系、アニオン系、カチオン系、両性系、導電性樹脂等の各種の帶電防止剤を基材に添加、又は基材のカバーシート側と反対側に塗設して用いることが可能である。

【0033】装置内においての走行性改良には、カバーシート側と反対側に表面マット処理を行なうことが可能である。

【0034】基材の厚みは通常10~500μm、好ましくは50~350μmであり、このような範囲の中から適宜に選定される。

【0035】・感光性層

感光性層は、700nm以上に感光性を有する感光材料ならばどのような系にも使用できる。例えば、光ラジカル重合(一般に光重合と言われる)、光カチオン重合、光変性、光分解等を挙げることが、最も好ましくは光ラジカル重合である。

【0036】光重合組成物は、少なくとも重合性化合物と光重合開始剤を含有する。重合性化合物としては付加重合可能及び/又は架橋可能な化合物が代表的に挙げられ、公知のモノマーが特に制限なく使用することができる。モノマーの具体例としては、2-エチルヘキシルアクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート等の単官能アクリル酸エステル及びその誘導体、あるいはこれらのアクリレートをメタクリレート、イタコネート、クロトネート、マレート等に代えた化合物；ポリエチレングリコールジアクリレート、ペンタエリスリトールジアクリレート、ビスフェノールAジアクリレート、ヒドロキシビバリン酸ネオペンチルグリコールのε-カプロラクトン付加物のジア

クリレート等の2官能アクリル酸エステル及びその誘導体、あるいはこれらのアクリレートをメタクリレート、イタコネート、クロトネート、マレート等に代えた化合物；トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ジベンタエリスリトールペンタアクリレート、ジベンタエリスリトールヘキサアクリレート、ピロガロールトリアクリレート等の多官能アクリル酸エステル及びその誘導体、あるいはこれらのアクリレートをメタクリレート、イタコネート、クロトネート、マレート等に代えた化合物等を挙げることができる。

【0037】又、適当な分子量のオリゴマーにアクリル酸又はメタクリル酸を導入し、光重合性を付与した、所謂プレポリマーと呼ばれるものも好適に使用できる。

【0038】この他に特開昭58-212994号、同61-6649号、同62-46688号、同62-48589号、同62-173295号、同62-187092号、同63-67189号、特開平1-244891号公報等に記載の化合物などを挙げることができ、更に「11290の化学商品」化学工業日報社、286~294頁に記載の化合物、「UV・EB硬化ハンドブック(原料編)」高分子刊行会、11~65頁に記載の化合物なども好適に用いることができる。

【0039】これらの中でも、分子内に2個以上のアクリル又はメタクリル基を有する化合物が本発明においては好ましく、更に分子量が10,000以下、より好ましくは5,000以下のものである。又、本発明では、これらのモノマーあるいはプレポリマーの内1種又は2種以上を混合して用いることができる。

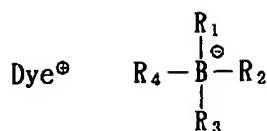
【0040】エチレン性不飽和結合を有する重合可能な化合物は、感光層形成組成物中、通常5重量%以上を占めることが好ましく、より好ましくは15重量%以上である。

【0041】光重合開始剤としては、従来公知の700nm以上に吸収を有する(分光感度が700以上にある)開始剤をいずれも使用することができる。中でも、下記一般式(1)又は(2)で表される化合物を用いることにより感光性層の分光増感が容易に行え、従って画像形成を紫外~近赤外領域の任意の光源で行うことができる。このため赤~近赤外に対応した色素を選択することで、近年、進歩の著しい半導体レーザーの波長に適した分光感度を与えることが可能となり、高感度なデジタル画像形成材料として使用することができる。

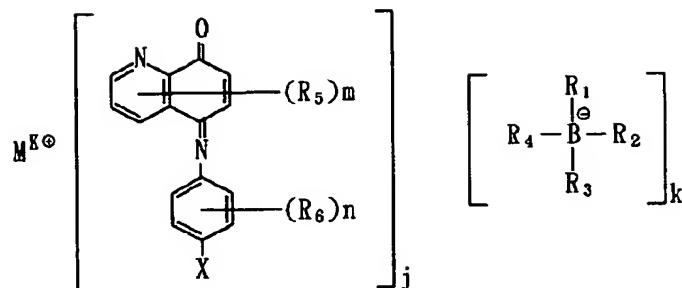
【0042】

【化1】

一般式(1)



一般式(2)



【0043】式中、 Dye^+ はカチオン性色素、 M^{k+} は遷移金属配位錯体カチオンを表す。 R_1 、 R_2 、 R_3 及び R_4 は同じでも異なってもよく、各々、アルキル基、アリール基、アルケニル基、アルキニル基、複素環基又はシアノ基を表し、これらのアルキル基、アリール基、アルケニル基、アルキニル基、複素環基は更に置換基を有してもよい。ただし、 R_1 、 R_2 、 R_3 及び R_4 の少なくとも一つは置換されてもよいアルキル基である。又、 R_1 、 R_2 、 R_3 及び R_4 は2個以上が互いに結合して環を形成してもよい。

【0044】 R_5 及び R_6 は各々、水素原子、ハロゲン原子又は1価の置換基を表す。

【0045】 X はヒドロキシル基又は $-\text{N}(\text{R}_7)(\text{R}_8)$ 基

20 $(\text{R}_7$ 及び R_8 は各々、水素原子又は置換されてもよいアルキル基を表し、 R_5 、 R_6 又は R_7 は互いに結合して環を形成してもよい) M は遷移金属原子を表す。

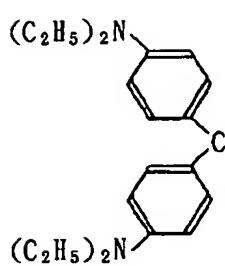
【0046】 k は1~3、 j は2又は3、 m は1~5、 n は1~4の、それぞれ整数を表す。 Dye^+ で表されるカチオン性色素の具体例としては、特開昭62-143044号、同63-208036号、同64-84245号、同64-88444号、特開平1-152108号、同3-202609号等に記載されているものを用いることができる。好ましい化合物の具体例を化合物群Aに挙げる。

【0047】《化合物群A》

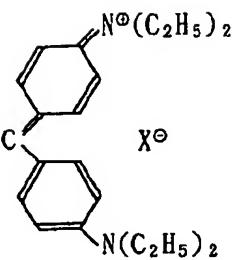
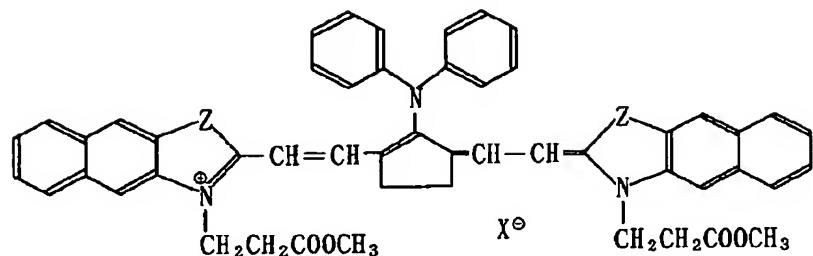
【0048】

【化2】

9



10

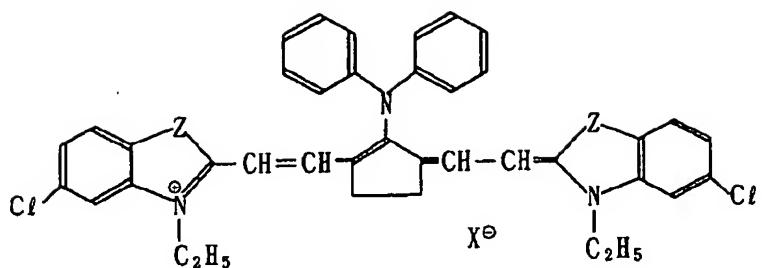
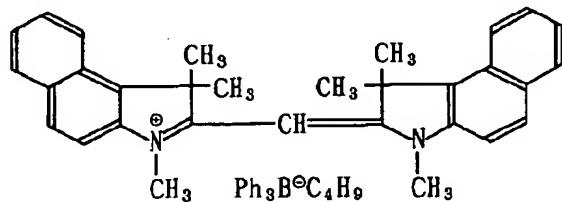
X[⊖]IR-1 Ph₃B[⊖]C₄H₉IR-2 Ph₃B[⊖]C₂H₅Z X[⊖]IR-3 S Ph₃B[⊖]C₄H₉IR-4 O Ph₃B[⊖]C₄H₉

【0049】

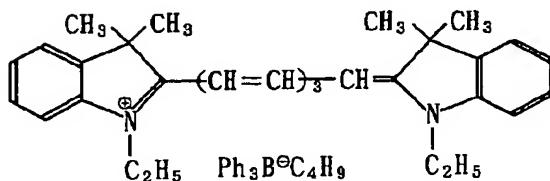
【化3】

11

12

 $\text{Z} \quad \text{X}^-$ IR-5 S $\text{Ph}_3\text{B}^{\ominus}\text{C}_4\text{H}_9$ IR-6 O $\text{Ph}_3\text{B}^{\ominus}\text{C}_4\text{H}_9$ 

IR-7



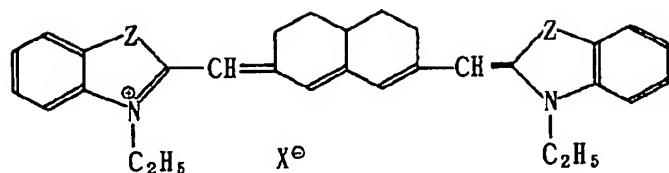
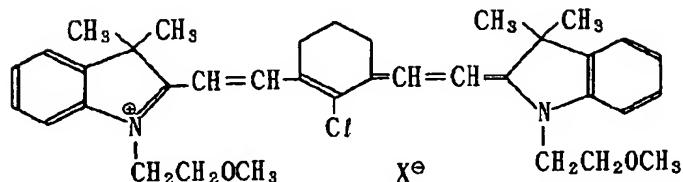
【0050】

【化4】

13

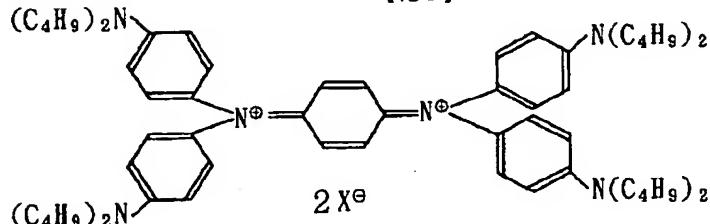
14

IR-8

Z X^\ominus IR-9 S $(CH_3OPh)_3B^\ominus C_6H_9$ IR-10 O $Ph_3B^\ominus C_6H_9$ IR-11 S $(C_6H_5)_3B^\ominus Ph$  X^\ominus IR-12 Ph₃B $^\ominus$ C₆H₉IR-13 $(CH_3OPh)_3B^\ominus C_6H_9$

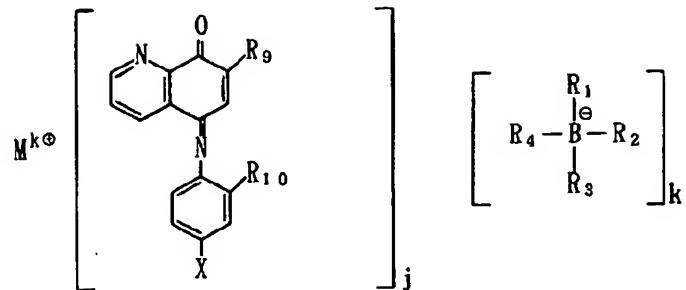
【0051】

【化5】

 X^\ominus IR-14 Ph₃B $^\ominus$ C₆H₉IR-15 Ph₃B $^\ominus$ C₆H₁₃

【0052】M⁺で表される遷移金属配位錯体カチオンに特開平4-261405号等に記載のものを用いることができる。具体的例としては、下記化合物群Bに挙げるものの以外 50 る。

【0053】〈化合物群B〉
【0054】

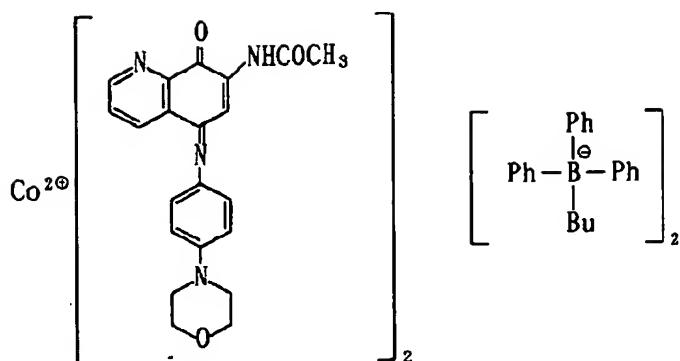


【0055】

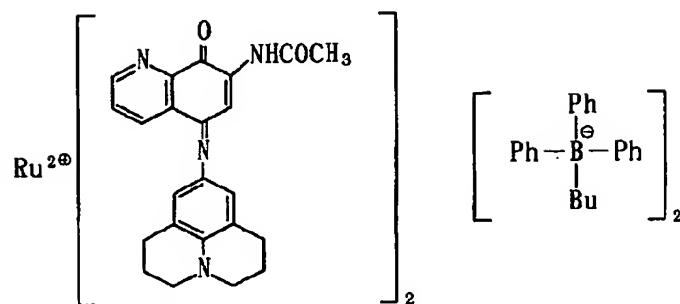
| M^{k+} | j | k | X | R_9 | R_{10} | $R_1 R_2 R_3 R_4$ |
|---------------|-----|-----|------------------|----------------------|----------------|-------------------|
| Co^{2+} | 2 | 2 | | $N(C_2H_5)_2$ | Ph | $NHCO$ |
| C_3H_7 (i) | | | CH_3 | | Ph | Ph Bu |
| Ru^{2+} | 2 | 2 | | $N(C_2H_5)_2$ | | $NHCO$ |
| C_3H_7 (i) | | | CH_3 | | Ph | Ph Ph Bu |
| Ru^{2+} | 2 | 2 | $N(C_2H_5)$ | $(C_2H_4NHSO_2CH_3)$ | | |
| Cl | | | CH_3 | | Ph | Ph Ph Bu |
| Ru^{2+} | 2 | 2 | $N(C_2H_5)$ | $(C_2H_4NHCOCH_3)$ | | |
| H | | | CH_3 | | Ph | Ph Ph Bu |
| Fe^{2+} | 2 | 2 | | $N(C_2H_5)$ | (C_2H_4OH) | |
| CH_3 | | | CH_3 | | Ph | Ph Ph Bu |
| Ir^{3+} | 2 | 3 | | $N(C_2H_5)_2$ | | $NHCO$ |
| C_3H_7 (i) | | | CH_3 | | Ph | Ph Ph Bu |
| Ru^{2+} | 2 | 2 | | $N(C_2H_5)_2$ | | CON |
| HC_4H_9 | | | CH_3 | | Ph | Ph Ph Bu |
| Ru^{2+} | 2 | 2 | | $N(C_2H_5)_2$ | | CON |
| HC_4H_9 | | | CH_3 | | Ph | Ph Ph iPr |
| Co^{2+} | 2 | 2 | | $N(C_2H_5)_2$ | | $NHCO$ |
| C_3H_7 (i) | | | H | | Ph | Ph Ph Bu |
| Ru^{2+} | 2 | 2 | | $N(C_2H_5)_2$ | | $NHSO$ |
| $2CH_3$ | | | CH_3 | | Ph | Ph Ph Bu |
| Ru^{2+} | 3 | 3 | | $N(C_2H_5)_2$ | | $NHCO$ |
| C_3H_7 (i) | | | CH_3 | | Ph | Ph Ph Bu |
| Ru^{2+} | 2 | 2 | | $N(C_2H_5)_2$ | | $NHCO$ |
| C_3H_7 (i) | | | $CH_2NHSO_2CH_3$ | Ph | Ph Ph Bu | |
| Co^{2+} | 2 | 2 | | $N(C_2H_5)_2$ | | SO_2N |
| $(C_2H_5)_2$ | | | CH_3 | | Ph | Ph Ph Bu |
| Ru^{2+} | 2 | 2 | | $N(C_2H_5)_2$ | | $NHCO$ |
| C_3H_7 (i) | | | $NHCOCH_3$ | Ph | Ph Ph Bu | |
| Ru^{2+} | 2 | 2 | $N(C_2H_5)$ | $(C_2H_4NHSO_2CH_3)$ | | |
| Cl | | | CH_3 | | Ph | Ph Ph Bu |
| Fe^{2+} | 2 | 2 | | $N(C_2H_5)_2$ | | $NHCON$ |
| HC_3H_7 (i) | | | CH_3 | | Ph | Ph Ph Bu |
| Ru^{2+} | 2 | 2 | | $N(C_2H_5)_2$ | | $NHCO$ |
| C_3H_7 (i) | | | CH_3 | | Bu | Bu Bu Bu |
| Ru^{2+} | 2 | 2 | | $N(C_2H_5)_2$ | | $NHCO$ |
| C_3H_7 (i) | | | CH_3 | | Ph | Ph Ph Bz |

【0056】

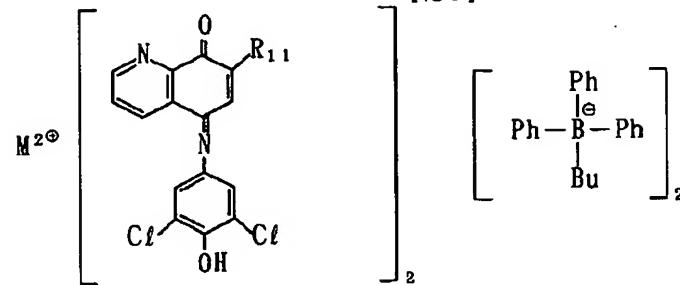
17



18



【0057】ここでPh: phenyl Bu: butyl iPr: i-pr
opyl Bz: benzylを表す。



【0059】

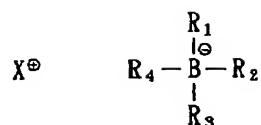
| | |
|-----------|----------------|
| M^{2+} | R_{11} |
| Ru^{2+} | \square |
| Ru^{2+} | $NHCOCH_3H(i)$ |
| Co^{2+} | \square |

前記一般式(1)又は(2)で表される光重合開始剤は、予め色素アニオン部を硼素酸にしたものと例示してあるが、この化合物を添加しても、又、任意のアニオン部を有する色素と下記一般式(3)で表される硼素酸塩化合物を共存させ、感光性層内、又は感光性層塗工液中でイオン交換により一般式(1)で表される化合物を生成させても同様の機能を発現させることが可能である。更に一般式(1)又は(2)の光重合開始剤を用いる場合には、感度向上の目的で一般式(3)で表される硼素酸塩を添加することが好ましい。

【0060】

【化9】

一般式(3)



40 【0061】式中、 R_1 、 R_2 、 R_3 及び R_4 は前記一般式(1)又は(2)で定義されたものと同義であり、 X^+ はカウンターカチオン(例えばアルカリ金属カチオン、アンモニウムカチオン、ホスホニウムカチオンなどの周期表5A族オニウム化合物、スルホニウム、テルロニウムなどの6A族オニウム化合物等)を表す。該化合物の具体例は特開昭64-13142号、特開平2-4804号等に記載されている。

【0062】感光性層には必要に応じてバインダー樹脂が用いられる。バインダー樹脂としては、ポリエスチル系樹脂、ポリビニルアセタール系樹脂、ポリウレタン系

50

樹脂、ポリアミド系樹脂、セルロース系樹脂、オレフィン系樹脂、塩化ビニル系樹脂、(メタ)アクリル系樹脂、ステレン系樹脂、ポリカーボネート、ポリビニアルコール、ポリビニルピロリドン、ポリスルホン、ポリカブロラクトン樹脂、ポリアクリロニトリル樹脂、尿素樹脂、エポキシ樹脂、フェノキシ樹脂、ゴム系樹脂等が挙げられる。又、樹脂内に不飽和結合を有する樹脂、例えばジアリルフタレート樹脂及びその誘導体、塩素化ポリプロピレンなどは前述のエチレン性不飽和結合を有する化合物と重合させることができが可能なため用途に応じて好適に用いることができる。バインダー樹脂としては前述の樹脂の中から、1種又は2種以上のものを組み合わせて用いることができる。

【0063】これらのバインダー樹脂は、前記エチレン性不飽和結合を有する重合可能な化合物100重量部に対して500重量部以下、より好ましくは200重量部以下の範囲で添加混合して使用するのが好ましい。

【0064】本発明の感光性層に可視画性を持たせる目的で着色剤を含有させてもよい。この様な着色剤としては、カーボンブラック、酸化チタン、酸化鉄、フタロシアニン系顔料、アゾ系顔料、アントラキノン系顔料、キナクリドン系顔料等や、クリスタルバイオレット、メチレンブルー、アゾ系染料、アントラキノン系染料、シアニン系染料等の公知の顔料及び/又は染料を1種又は2種以上を組み合わせて含有せしめる。

【0065】着色剤の添加量としては感光性層形成組成物中0.1~20重量%が好ましく、より好ましくは0.2~10重量%である。

【0066】感光性層には、目的を損なわない範囲で増感剤、熱重合禁止剤、熱溶融性化合物、酸素補足剤、可塑剤等の他の成分を含有せしめることは任意である。

【0067】増感剤としては、特開昭64-13140号に記載のトリアジン系化合物、特開昭64-13141号に記載の芳香族オニウム塩、芳香族ハロニウム塩、特開昭64-13143号に記載の有機過酸化物、特公昭45-37377号や米国特許第3,652,275号に記載のビスイミダゾール化合物、チオール類等が挙げられる。増感剤の添加量は、重合可能な化合物とバインダーの合計100重量部に対して10重量部以下、好ましくは0.01~5重量部程度である。

【0068】熱重合防止剤としては、キノン系、フェノール系等の化合物が好ましく用いられ、例えばハイドロキノン、ビロガロール、p-メトキシフェノール、カテコール、 β -ナフトール、2,6-ジ-t-ブチル-p-クレゾール等が挙げられる。重合可能な化合物とバインダーの合計100重量部に対して10重量部以下、好ましくは0.01~5重量部程度添加される。

【0069】酸素補足剤としてはN,Nジアルキルアニリン誘導体が好ましく、例えば米国特許4,772,541号の第1カラム58行目~第12カラム35行目に記載の化合物が挙げられる。

【0070】可塑剤としては、フタル酸エステル類、トリメリット酸エステル類、アジピン酸エステル類、その他飽和あるいは不飽和カルボン酸エステル類、枸橼酸エステル類、エポキシ化大豆油、エポキシ化アマニ油、エポキシステアリン酸エポキシ類、正燐酸エステル類、亜燐酸エステル類、グリコールエステル類などが挙げられる。

【0071】熱溶融性化合物としては、常温で固体であり、加熱時に可逆的に液体となる化合物が用いられる。熱溶融性物質としては、テルピネオール、メントール、1,4-シクロヘキサンジオール、フェノール等のアルコール類；アセトアミド、ベンズアミド等のアミド類；クマリン、桂皮酸ベンジル等のエステル類；ジフェニルエーテル、クラウンエーテル等のエーテル類；カンファー、p-メチルアセトフェノン等のケトン類；バニリン、ジメトキシベンズアルデヒド等のアルデヒド類；ノルボルネン、スチルベン等の炭化水素類；マルガリン酸等の高級脂肪酸；エイコサノール等の高級アルコール；パルミチン酸セチル等の高級脂肪酸エステル；ステアリン酸アミド等の高級脂肪酸アミド；ベヘニルアミン等の高級アミンなどに代表される单分子化合物；蜜蠟、キャンデリラワックス、パラフィンワックス、エステルワックス、モンタン蠟、カルナバワックス、アミドワックス、ポリエチレンワックス、マイクロクリスタリンワックスなどのワックス類；エステルガム、ロジンマレイン酸樹脂、ロジンフェノール樹脂等のロジン誘導体；フェノール樹脂、ケトン樹脂、エポキシ樹脂、ジアリルフタレート樹脂、テルペン系炭化水素樹脂、シクロペンタジエン樹脂、ポリオレフィン系樹脂、ポリカブロラクトン系樹脂、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコールなどのポリオレフィンオキサイドなどに代表される高分子化合物などを挙げることができる。

【0072】感光性層には、更に必要に応じて酸化防止剤、フィラー、帯電防止剤などを添加してもよい。

【0073】酸化防止剤としては、クロマン系化合物、クラマン系化合物、フェノール系化合物、ハイドロキノン誘導体、ヒンダードアミン誘導体、スピロインダン系化合物、硫黄系化合物、燐系化合物などが挙げられ、特開昭59-182785号、同60-130735号、同61-159644号、特開平1-127387号、「11290の化学商品」(前出)862~868頁等に記載の化合物、及び写真その他の画像記録材料に耐久性を改善するものとして公知の化合物を挙げることができる。

【0074】フィラーとしては、無機微粒子や有機樹脂粒子を挙げることができる。無機微粒子としては、シリカゲル、炭酸カルシウム、酸化チタン、酸化亜鉛、硫酸バリウム、タルク、クレー、カオリン、酸性白土、活性白土、アルミナ等を挙げることができ、有機微粒子としては、沸石樹脂粒子、グアナミン樹脂粒子、アクリル樹脂粒子、シリコン樹脂粒子等の樹脂粒子などがある。帶

電防止剤としては、カチオン系、アニオン系、非イオン系の界面活性剤、高分子帶電防止剤、導電性微粒子などの他、前記「11290の化学商品」875～876頁などに記載の化合物等も好適に用いることができる。

【0075】本発明において、感光性層は単層で形成されてもよいし、2層以上の複数層で構成されてもよい。又、複数層で構成する場合は、組成の異なる感光層で構成してもよく、この場合は着色剤を含有しない感光性層を含んでもよい。

【0076】感光性層の厚みは0.2～10 μ mが好ましく、より好ましくは0.5～5 μ mである。

【0077】感光性層は、形成成分を溶媒に分散又は溶解して塗工液を調製し、基材上に直接塗布し乾燥するか、又はオーバーコート層上に塗布・乾燥後基材と貼合により形成される。

【0078】上記塗工に用いる溶媒としては、水、アルコール類（例えばエタノール、プロパノール）、セロソルブ類（例えばメチルセロソルブ、エチルセロソルブ）、芳香族類（例えばトルエン、キシレン、クロルベンゼン）、ケトン類（例えばアセトン、メチルエチルケトン）、エステル系溶剤（例えば酢酸エチル、酢酸ブチルなど）、エーテル類（例えばテトラヒドロフラン、ジオキサン）、塩素系溶剤（例えばクロロホルム、トリクロロエチレン）、アミド系溶剤（例えばジメチルホルムアミド、Nメチルピロリドン）、ジメチルスルホキシド等が挙げられる。塗工には、従来から公知のグラビアロールによる面順次塗別け塗布法、押し出し塗布法、ワイヤーバー塗布法、ロール塗布法等を適宜採用することができる。

【0079】《画像形成方法》画像を形成させるための光源としては、光重合開始剤に対し活性な電磁波を発生させるものは全て用いることができる。例えば、レーザー、発光ダイオード、キセノンフラッシュランプ、ハロゲンランプ、カーボンアーク灯等を挙げることができる。

【0080】キセノンランプ、ハロゲンランプ、カーボンアーク燈等を用いて一括露光する場合には、画像形成材料のカバーシート側に、所望露光画像のネガパターンを遮光性材料で形成したマスク材料を重ね合わせ露光すればよい。

【0081】発光ダイオードアレイ等のアレイ型光源を使用する場合や、ハロゲンランプ等の光源を、液晶、PLZT等の光学的シャッター材料で露光制御する場合には、画像信号に応じたデジタル露光をすることが可能である。この場合は、マスク材料を使用せず、直接書き込みを行うことができる。

【0082】レーザーの場合には、光をビーム状に絞り、画像データに応じた走査露光が可能なので、マスク材料を使用せず、直接書き込みを行うのに適している。又、レーザーを光源として用いると、露光面積を微小サ

イズに絞ることが容易であり、高解像度の画像形成が可能となる。レーザー光源としてはYAGレーザー、半導体レーザー等を用いることが可能であり、特に前述の近赤外領域に感度を有する光重合開始剤を用いた場合には、比較的小型かつ安価で高出力の得られ易い半導体レーザーが好適に使用できる。

【0083】好ましく用いられる半導体レーザーの組成とその発振波長範囲を例示すれば、InGaPレーザー（0.65～1.0 μ m）、AlGaAsレーザー（0.7～1.0 μ m）、GaAsPレーザー（0.7～1.0 μ m）、InGaAsレーザー（1.0～3.5 μ m）、InAsPレーザー（1.0～3.5 μ m）、CdSnP2レーザー（1.01 μ m）、GaSbレーザー（1.53 μ m）等である。

【0084】露光後の画像形成材料は、オーバーコート層が樹脂フィルムの場合は剥離後、オーバーコート層が樹脂層の場合は剥離後、又はそのまま、現像液により現像し未露光部を除去する。

【0085】必要に応じて、形成後の画像の重合を完了させるため画像後露光あるいは後加熱を行うことができる。後露光工程で照射される光は、レーザー、キセノンフラッシュランプ、ハロゲンランプ、カーボンアーク灯、メタルハライドランプ、タンゲステンランプ、赤外線ランプ、高圧水銀灯、蛍光灯、日光等、感光性層組成内の光重合開始剤に作用するものであれば公知の如何なる光源も使用することができる。

【0086】露光強度、露光時間は、画像形成材料として実用上問題ない程度に硬化することができれば、感光性層の組成及び層構成、露光装置の条件により適宜設定すればよい。この場合、一括露光であっても走査露光であっても同様の効果が得られる。

【0087】後加熱硬化は、公知の如何なる加熱方法も使用できる。加熱温度、加熱時間は、画像として実用上問題ない程度に硬化することができれば、感光性層の組成及び層構成、加熱装置の条件により適宜設定すればよい。

【0088】

【実施例】以下本発明を実施例に基づいて説明するが、本発明の実施態様はこれらに限定されるものではない。

【0089】実施例1

【支持体の作成】厚さ0.24mmのアルミニウム板（材質1050、調質H16）を65℃に保たれた5%水酸化ナトリウム水溶液に浸漬し、1分間脱脂処理を行なった後水洗した。この脱脂したアルミニウム板を、25℃に保たれた10%塩酸水溶液中に1分間浸漬して中和した後水洗した。次いで、このアルミニウム板を1.0重量%の塩酸水溶液において、温度25℃、電流密度100A/dm²の条件で交流電流により60秒間電解粗面化を行なった後、60℃に保たれた5%水酸化ナトリウム水溶液中で10秒間のデスマット処理を行なった。デスマット処理を行なった粗面化アルミニウム板を40%磷酸溶液中で、温度30℃、電流密度4A/dm²の条件で6分間陽極酸化処理を行ない、更に硅酸ソーダ

で封孔処理を行なって支持体を作成した。

【0090】〔感光性平版印刷版の作成〕上記支持体上に、下記組成の感光性組成物層塗布液をワイヤーバーを

| | |
|--|--------|
| バインダー樹脂（ヒドロキシエチルメタクリレート／メチルメタクリレート／ブチルアクリレート／アクリル酸=30／50／5／15） | 50重量部 |
| モノマー（ジベンタエリスリトールヘキサクリレート） | 50重量部 |
| 開始剤（例示化合物：IR-1） | 1重量部 |
| ホウ素塩化合物（テトラブチルアンモニウムブチルトリフェニルボレート） | 3重量部 |
| メチルエチルケトン | 400重量部 |

更に感光性層を遮光下で80℃／2分熱処理して後、25μmの色素（構造式A）8%添加ポリエチレンテレフタレートフィルム（上記感光性層の赤外域での最大吸収値を与える波長において透過率75%以上を示す）と感光性層面を重ね合わせ、以下の条件で一対の熱圧ロール間を通過させて画像形成材料を作成した。

【0092】温度：60℃

圧力：1.2Kg/cm²

搬送速度：10mm/sec

作成した画像形成材料のオーバーコート層越しに、下記の条件で画像様に走査露光を行った。

【0093】光源：LT090MD シャープ(株)製

| | |
|-----------------------------------|---------|
| ベンジルアルコール | 360重量部 |
| ジエタノールアミン | 210重量部 |
| ペレックスNBL（花王：t-ブチルナフタレンスルホン酸ナトリウム） | 180重量部 |
| 亜硫酸カリウム | 90重量部 |
| 水 | 3000重量部 |

実施例2

オーバーコート層を25μmのポリエチレンテレフタレートフィルム（実施例1の感光性層の赤外域での最大吸収値を与える波長において透過率75%以上）とし、その

| | |
|--------------------------------|--------|
| ポリメチルメタクリレート（三菱レーヨン（株）製 BR-80） | 70重量部 |
| 構造式 A色素 | 30重量部 |
| 酢酸エチル | 270重量部 |
| メチルエチルケトン | 630重量部 |

実施例3

オーバーコート層を以下の組成の層（実施例1の感光性層の赤外域での最大吸収値を与える波長において透過率75%以上）として、感光性層上に6.5g/m²となるように

| | |
|--------------------------|---------|
| ゼラチン | 100重量部 |
| 構造式 A色素 | 25重量部 |
| ジオクチルフタレート（大八化学（株）製 DOP） | 25重量部 |
| 活性剤（デュポン社製 アルカノールXC） | 10重量部 |
| 水 | 2000重量部 |

実施例4

オーバーコート層を以下の組成の層（実施例1の感光性層の赤外域での最大吸収値を与える波長において透過率75%以上）として、感光性層上に6.5g/m²となるように

| | |
|------------------------------|-------|
| ポリビニルアルコール（日本合成化学（株）製 CL-05） | 70重量部 |
|------------------------------|-------|

用いて、乾燥膜厚2.0μmとなるように塗布し感光性層を形成した。

【0091】

| | |
|--|--------|
| バインダー樹脂（ヒドロキシエチルメタクリレート／メチルメタクリレート／ブチルアクリレート／アクリル酸=30／50／5／15） | 50重量部 |
| モノマー（ジベンタエリスリトールヘキサクリレート） | 50重量部 |
| 開始剤（例示化合物：IR-1） | 1重量部 |
| ホウ素塩化合物（テトラブチルアンモニウムブチルトリフェニルボレート） | 3重量部 |
| メチルエチルケトン | 400重量部 |

出力100mW 主波長 830nm

光学効率：67%

露光ビーム径：10μm

露光ピッチ：6μm

上記作業を明室（蛍光燈下）で行い、露光後の画像形成材料からオーバーコート層を剥離後、以下の組成の現像液中に25℃、45秒浸漬して未露光部の感光層を溶出したものを、水洗後乾燥して画像を得た所、未露光部のカブリ（溶出残り）のない良好な画像を形成することが出来た。

【0094】

上に以下の組成の層をワイヤーバーで、6.5g/m²となるように形成して、画像形成材料とした以外は、実施例1と同様に作成及び評価した。

【0095】

| | |
|--------------------------------|--------|
| ポリメチルメタクリレート（三菱レーヨン（株）製 BR-80） | 70重量部 |
| 構造式 A色素 | 30重量部 |
| 酢酸エチル | 270重量部 |
| メチルエチルケトン | 630重量部 |

塗布し、画像形成材料とした以外は、実施例1と同様に作成及び評価した。

【0096】

アブリケーターで塗布し、画像形成材料とした以外は、実施例1と同様に作成及び評価した。

【0097】

構造式 B色素
活性剤 (アニオン界面活性剤 化合物-1)
水

実施例 5

オーバーコート層を $25 \mu\text{m}$ の色素 (構造式 A) 8% 添加ポリエチレンテレフタレートフィルム (実施例 1 の感光性層の赤外域での最大吸収値を与える波長において透過率

エポキシ樹脂 (油化シェルエポキシ (株) 製 エピコート1010) 50重量部
モノマー (共栄社油脂化学工業 (株) 製 エボライト100MF) 50重量部
増感色素 (IR-820B) 3重量部
酸発生剤 (1, 3, 5-トリス [トリクロロメチル] -2, 4, 6-トリアジン) 3重量部
メチルエチルケトン 400重量部

比較例 1

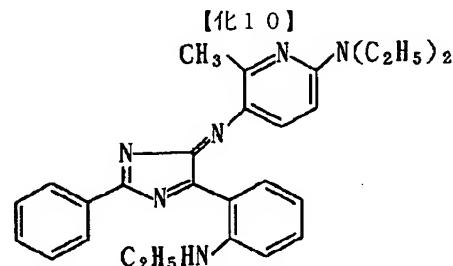
オーバーコート層を $25 \mu\text{m}$ のポリエチレンテレフタレートフィルムとして、画像形成材料とした以外は、実施例 1 と同様に作成及び評価した。

【0099】比較例 2

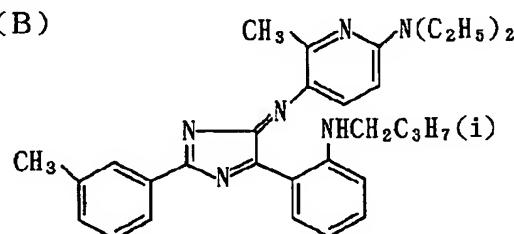
ポリビニルアルコール (日本合成化学 (株) 製 GL-05) 15重量部
活性剤 (アニオン界面活性剤 化合物-1) 0.5重量部
水 85重量部

【0101】

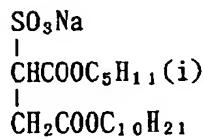
構造式(A)



構造式(B)



化合物 1



30重量部
3重量部
550重量部

75%以上) として、以下の組成の感光性層と重ね合わせ画像形成材料を作成した以外は、実施例 1 と同様にし作成・評価を行った。

【0098】

エポキシ樹脂 (油化シェルエポキシ (株) 製 エピコート1010) 50重量部
モノマー (共栄社油脂化学工業 (株) 製 エボライト100MF) 50重量部
増感色素 (IR-820B) 3重量部
酸発生剤 (1, 3, 5-トリス [トリクロロメチル] -2, 4, 6-トリアジン) 3重量部
メチルエチルケトン 400重量部

オーバーコート層を以下の組成の層として、感光性層上に 6.5g/m^2 となるようにアブリケータで塗布し、画像形成材料とした以外は、実施例 1 と同様に作成及び評価した。

【0100】

ポリビニルアルコール (日本合成化学 (株) 製 GL-05) 15重量部
活性剤 (アニオン界面活性剤 化合物-1) 0.5重量部
水 85重量部

【0102】

【表1】

| | 感光性層 | | | オーバーコート層 | | 性 能 | | | | |
|-------|--------------------|-------------------|---------------------------|------------------------------|------------------------------------|------|---------|------|---------|------|
| | 赤外最大吸収波長分光 abs. | λ (nm) | 可視反射吸光度0.15以上 の領域 (nm) | 感光性層赤外最大吸収波長 を与える波長でのabs. | 感光性層可視反射吸光度0.15以上 の領域での最低反射abs. | 暗室評価 | | 明室評価 | | |
| | | | | | | 感度 | 未露光部除去性 | 感度 | 未露光部除去性 | 印刷評価 |
| 実施例-1 | 1.2 | 820 | 530~700 | 0.11 | 2.0以上 | ○ | ○ | ○ | ○ | 良好 |
| 実施例-2 | 1.2 | 820 | 530~700 | 0.10 | 2.0以上 | ○ | ○ | ○ | ○ | 良好 |
| 実施例-3 | 1.2 | 820 | 530~700 | 0.15 | 1.5以上 | ○ | ○ | ○ | ○ | 良好 |
| 実施例-4 | 1.2 | 820 | 530~700 | 0.10 | 2.0以上 | ○ | ○ | ○ | ○ | 良好 |
| 実施例-5 | 1.2 | 820 | 530~700 | 0.11 | 2.0以上 | ○ | ○ | ○ | ○ | 良好 |
| 比較例-1 | 1.2 | 820 | 530~700 | 0.06 | 0.2以下 | ○ | ○ | - | ×(カブリ) | × |
| 比較例-2 | 1.2 | 820 | 530~700 | 0.06 | 0.2以下 | ○ | ○ | - | ×(カブリ) | × |

【0103】表1から、本発明の試料は、レーザー書き込みにも対応可能な高感度な画像形成材料の明室（蛍光燈下：400~700nm）での取り扱いを可能とした画像形成材料であることが解る。更に、未露光部の除去性が良好で、カブリが低く印刷評価の良好な画像形成材料を得た。

【0104】

【発明の効果】本発明により、明室で露光を行ってもカブリの発生しないレーザー書き込みにも対応可能な、高感度で未露光部の除去性が良好で、カブリが低く印刷評価の良好な画像形成材料を得ることができる。

20

フロントページの続き

(72)発明者 川上 壮太
東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会
社内